

# 添加 Cu 和 Mn 对 Zr-4 合金耐腐蚀性能的影响

曾奇锋<sup>1,2</sup>, 周邦新<sup>1</sup>, 姚美意<sup>1</sup>, 夏爽<sup>1</sup>, 张欣<sup>1</sup>

(1. 上海大学 材料研究所, 上海 200072)

(2. 上海核工程研究设计院, 上海 200233)

**摘要:** 在 Zr-4 合金中添加 Cu 和 Mn, 用非自耗真空电弧炉熔炼了成分不同的 7 种锆合金, 用高压釜在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中和 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中进行长期腐蚀试验, 与出厂退火态 Zr-4 样品和经过重熔加工的 Zr-4 样品的耐腐蚀性能进行了比较。结果表明: 添加 0.05%~0.18% 的 Cu 或 0.07%~0.35% 的 Mn, 或同时添加 0.08%Cu 和 0.09%Mn 都可以明显改善合金在 LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能, 在腐蚀增重曲线上没有出现明显的转折, 耐腐蚀性能明显优于 Zr-4 合金; 但是添加 Cu 或 Mn 后即使合金在 400 °C 过热蒸汽中的耐腐蚀性能变坏, 影响的程度随着 Cu 或 Mn 含量的增加而增加, 并且 Mn 的有害作用比 Cu 更明显。讨论了氧化膜生长各向异性特征与添加合金元素之间的关系, 解释了添加 Cu 和 Mn 合金元素后对 Zr-4 合金耐腐蚀性能在不同腐蚀条件下产生不同影响的原因。

**关键词:** 锆合金; 合金元素 Mn 和 Cu; 耐腐蚀性能

中图分类号: TL341

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0225-06

为了提高核电的经济性, 需要加深燃耗和延长燃料组件的换料周期, 因而, 提高燃料元件包壳锆合金的耐水侧腐蚀性能成为十分重要的问题。锆合金的耐腐蚀性能将受到合金元素和显微组织等因素的影响, 添加合金元素后, 会改变合金的显微组织以及第二相的类型和结构, 通过影响氧化膜显微组织在腐蚀过程中的演化而对耐腐蚀性能产生重要的影响<sup>[1,2]</sup>。Ells<sup>[3]</sup>早期报道了添加 Cu 元素可以提高 Zr-2.5Nb 合金的耐腐蚀性能。到 20 世纪 80 年代, Castaldelli 等<sup>[4]</sup>报道了添加 Cu 能提高 Fe-Cu-Zr 合金的耐腐蚀性能。后来 Yilmazbayhan 等<sup>[5]</sup>报道了在 360 °C 纯水中, Zr-2.5Nb-0.5Cu 合金的耐腐蚀性能优于 Zr-4、ZIRLO 和 Zr-2.5%Nb。Park 等<sup>[6]</sup>研究了 Zr-4 中添加 Cu 后在 360 °C 纯水中的耐腐蚀性能, 最佳的添加量为 0.1%~0.2% (质量分数, 下同), 但没有研究在其它水化学条件下的耐腐蚀性能。本课题组研究了添加不同含量 Cu(0.05%~0.5%) 对 Zr-1Nb 和 Zr-Sn-Nb-Fe-Cr 合金在 400 和 500 °C 过热蒸汽中耐腐蚀性能的影响<sup>[7-9]</sup>, 发现其影响规律是不同的: 添加 Cu 对 Zr-1Nb 合金的耐腐性能有显著影响, 在 500 °C 过热蒸汽中腐蚀时, 随着 Cu 含量的增加, 合金的耐腐蚀性能得到明显改善, 而在 400 °C 过热蒸汽中腐蚀时, 合金的耐腐蚀性能随着 Cu 含量的增加

先提高后降低; 添加 Cu 对 Zr-Sn-Nb-Fe-Cr 合金在 500 °C 过热蒸汽中的耐腐蚀性能影响不大。认为这种差别主要与固溶在  $\alpha$ -Zr 基体中的 Cu 含量有关。

大部分合金元素在  $\alpha$ -Zr 中的固溶度都比较低, 而固溶度较大的 Sn 和 Nb 在添加量合适时能显著提高锆合金的耐腐蚀性能<sup>[10-13]</sup>。M. Y. Yao 等<sup>[14]</sup>研究发现, 使合金元素 Fe 和 Cr 过饱和固溶在  $\alpha$ -Zr 基体中后, 能显著提高 Zr-4 合金在 LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能。从 Zr-Mn 二元相图可知, Mn 在  $\alpha$ -Zr 中的固溶度也较大, 它对锆合金显微组织和耐腐蚀性能的影响国内外却罕见报道。

作者在前一篇文献中<sup>[15]</sup>已经报道了在 Zr-4 合金中添加 0.018%Cu, 会形成  $Zr_2Cu$ ,  $Zr(Fe,Cr)_2$  和  $Zr(Fe,Cr,Cu)_2$  3 种第二相; 而添加 0.14%和 0.35%Mn 后只形成 1 种  $Zr(Fe,Cr,Mn)_2$  第二相。本工作主要研究添加合金元素 Cu 和 Mn 对 Zr-4 合金在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中和在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中耐腐蚀性能的影响。

## 1 实验

以 Zr-4 为母合金, 添加不同量的 Cu 和 Mn 后, 用非自耗真空电弧炉熔炼成 7 种成分不同的锆合金。为了验证这种熔炼和加工方法不会对锆合金的耐腐蚀

收稿日期: 2015-12-24

基金项目: 国家自然科学基金 (51171102)

作者简介: 曾奇锋, 女, 1982 年生, 硕士, 上海大学微结构重点实验室, 上海 200072, 电话: 021-56338586, E-mail: zengqifeng@snerdi.com.cn

性能产生有害的影响, 将不添加 Cu 和 Mn 的 Zr-4 按照同样的程序进行了重新熔炼和加工。所有合金锭均经过 5 次熔炼, 每熔炼一次, 将锭翻转以确保成分均匀。所得到的合金锭重约 60 g, 在 700 °C 加热 0.5 h, 然后将合金锭放在压机上采用 3 套高度、宽度不同的自制模具反复热压, 得到厚约 10 mm, 宽约 20 mm 的坯料, 便于后续的轧制加工。坯料经 700 °C 多次加热和轧制, 得到厚 3 mm 的板坯。最后经过室温轻微轧制变形, 使表面的氧化膜破碎, 便于酸洗时去除氧化膜。板坯经过酸洗 (酸洗液为体积比 45% $\text{HNO}_3$  + 45% $\text{H}_2\text{O}$  + 10% $\text{HF}$ )、自来水冲洗和干燥, 在真空石英管中加热至 1020 °C 保温 1 h 进行均匀化处理。处理结束后将炉子推离石英管浇水冷却 (本文称为空冷), 然后进行多次冷轧和中间退火, 中间退火为 700 °C/2 h。最终冷轧成厚 0.65 mm 片材, 再进行 600 °C/3 h 再结晶退火处理, 以得到完全再结晶的组织。加工工艺的制定参考了文献[16-19]。熔炼后的样品经过 ICP-AES (电感耦合等离子体原子发射光谱) 分析得到的成分列于表 1 中。将上述制备的 8 种样品与出厂退火态的 Zr-4 板在相同的条件下按 G2-2006 ASTM 标准进行静态高压釜腐蚀试验, 比较它们耐腐蚀性能的差别。腐蚀样品尺寸为 25 mm×15 mm, 腐蚀条件为 400 °C/10.3 MPa 的过热蒸汽和 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液。腐蚀试验时通过放出水蒸气的方法控制溶解在水中的氧和氢含量, 放气温度为 150 °C。

制备透射电镜 (TEM) 薄试样时, 先将样品用化学腐蚀方法减薄到 50  $\mu\text{m}$  左右, 用专用剪刀剪出  $\Phi 3$  mm 小圆片, 这种制样方法避免了机械减薄带来的变形。将样品用体积分数 90% 的乙醇和 10% 的高氯酸的混合溶液双喷电解抛光制备 TEM 薄样品, 直流电压为 40 V, 温度为 -40 °C。观察所用的透射电镜型号为 JEM-200CX。同时用 JSM-6700F 扫描电镜进行合金样品中第二相的观察。腐蚀后的样品用混合酸将部分金属溶去, 并将留下的氧化膜折断, 观察氧化膜的断口。为了提高成像的质量, 在氧化膜的观察面上蒸镀一层几纳米厚的金。

## 2 实验结果

### 2.1 样品的显微组织

样品经过 600 °C/3 h 退火后, 都发生了完全再结晶, 第二相弥散分布在晶内和晶界上。添加 Cu 的 C, L, D 3 种合金中第二相数目较少, 它们分别属于  $\text{Zr}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$  和  $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Cu})_2$ ; 而添加 Mn 的 E, F, H 3 种合金中第二相明显增多, 但它们都是  $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})_2$ 。这些结果在作者前一篇文章中已有详细叙述<sup>[15]</sup>。图 1 a 和 1c 分别是添加 Cu 的 D 合金和添加 Mn 的 F 合金的 TEM 照片。可见到弥散分布的第二相, 不过用 SEM 在较低放大倍率下观察显微组织时, 第二相的分布并不均匀 (图 1b 和 1d)。这是因为样品在  $\beta$  相均匀化处理后空冷时, 冷却速率还不足以完全抑制第二相的析出, 当  $\beta$  相转变为  $\alpha$  相时, 在板条状  $\alpha$  相晶界上析出了第二相, 在后续的冷加工过程中, 并没有完全破坏第二相成条带状的分布特征。

### 2.2 在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能

图 2 是合金在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中的腐蚀增重曲线。为了能够清楚地区分不同合金腐蚀增重的差别, 分别将添加 Cu 和添加 Mn 2 组合金的增重曲线画在 2 张图中, 但 2 张图中都给出了出厂退火态 Zr-4 板和重熔 Zr-4 样品的增重曲线。从图中可以看出, 实验合金在腐蚀 100~130 d 时的增重有一个小的转折, 这是锆合金在 LiOH 水溶液中腐蚀时的固有特征, 这与氧化膜显微组织在腐蚀过程中发生演化导致氧化膜的致密性降低有关<sup>[1,2]</sup>。同时还可以看出, 腐蚀转折后不同成分合金的腐蚀速率差别较大: 出厂退火态 Zr-4 样品转折后的腐蚀速率急剧加快, 耐腐蚀性能较差; 而采用本实验加工工艺经过重熔的 Zr-4 样品转折后的腐蚀速率比出厂退火态 Zr-4 样品的低, 耐腐蚀性能比较好, 这可能与加工工艺不同, Fe, Cr 合金元素在  $\alpha$ -Zr 中过饱和固溶含量或第二相大小不同等原因有关。M. Y. Yao 等<sup>[14]</sup>曾报道经过  $\beta$  相加热

表 1 实验锆合金的成分

Table 1 Composition of zirconium alloys ( $\omega/\%$ )

No.	Alloy	Sn	Fe	Cr	Nb	Mn	Cu	Zr
S	As-received Zr-4	1.50	0.20	0.10	—	—	—	Bal.
B	Remelted Zr-4	1.50	0.20	0.10	—	—	—	Bal.
C	Zr-4+0.05Cu	1.45	0.20	0.10	—	—	0.05	Bal.
L	Zr-4+0.09Cu	1.40	0.23	0.11	—	—	0.09	Bal.
D	Zr-4+0.18Cu	1.34	0.22	0.10	—	—	0.18	Bal.
E	Zr-4+0.07Mn	1.40	0.24	0.10	—	0.07	—	Bal.
F	Zr-4+0.14Mn	1.39	0.22	0.10	—	0.14	—	Bal.
H	Zr-4+0.35Mn	1.37	0.23	0.11	-	0.35	-	Bal.
J	Zr-4+0.08Mn+0.09Cu	1.40	0.24	0.10	-	0.08	0.09	Bal.

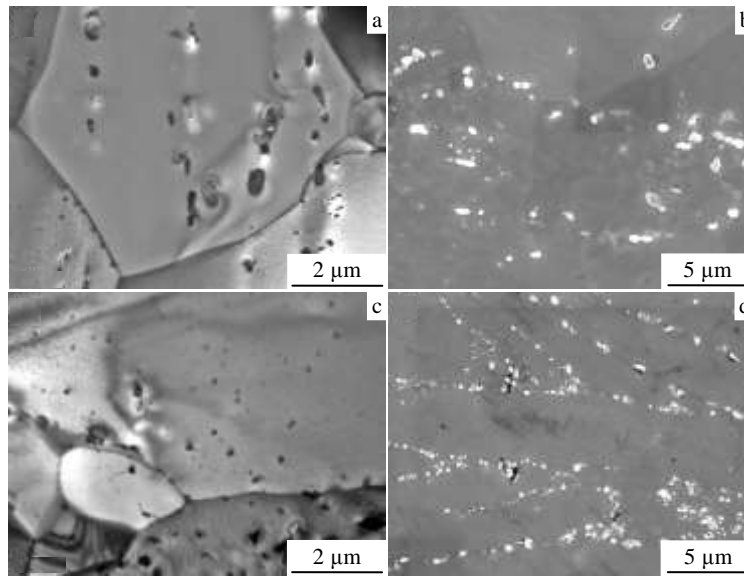


图 1 样品经过 600 °C/3 h 退火后的 TEM 和 SEM 显微组织

Fig.1 TEM (a, c) and SEM (b, d) micrographs of the specimens after annealing at 600 °C/3 h: (a, b) D alloy; (c, d) F alloy

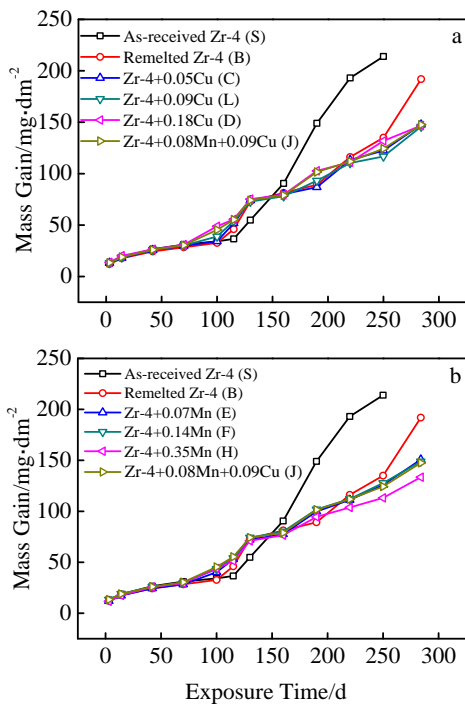


图 2 样品在 360 °C/18.6 MPa 0.01 mol/L LiOH 水溶液中腐蚀时的增重曲线

Fig.2 Mass gain curves for the specimens corroded in lithiated water with 0.01 mol/L LiOH at 360 °C/18.6 MPa: (a) Zr-4 +Cu and (b) Zr-4+Mn

水淬处理的 Zr-4 样品，由于增加了 Fe, Cr 合金元素在  $\alpha$ -Zr 中的过饱和固溶含量，明显提高了 Zr-4 合金在 LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能。添加 Cu 和 Mn 的几种合金，

虽然在腐蚀 130 d 以前的耐腐蚀性能比出厂退火态 Zr-4 样品差，但是由于腐蚀增重曲线不像 Zr-4 合金那样有明显的转折，因而在长期腐蚀时的耐腐蚀性能比出厂退火态 Zr-4 样品优良，尤其是添加 0.35%Mn 的 H 合金耐腐蚀性能最好，腐蚀 284 d 后的增重为 133 mg/dm<sup>2</sup>，而经过重熔的 Zr-4 样品的腐蚀增重已经达到 192 mg/dm<sup>2</sup>。

### 2.3 在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的耐腐蚀性能

图 3 是合金样品在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的腐蚀增重曲线。耐腐蚀性能最好的是出厂退火态 Zr-4 样品，腐蚀 340 d 后的增重为 152 mg/dm<sup>2</sup>，其次是重熔的 Zr-4 样品，增重为 160 mg/dm<sup>2</sup>。在添加了 Cu 和 Mn 的合金中，耐腐蚀性能较好的是添加 0.05%Cu 的 C 合金，腐蚀 340 d 后的增重为 170 mg/dm<sup>2</sup>，随着 Cu 含量的增加，耐腐蚀性能变差。添加 Mn 对耐腐蚀性能的影响也与添加 Cu 的合金相似，随着 Mn 含量的增加，耐腐蚀性能变差，但是总的来说，添加 Mn 比添加 Cu 的有害影响更大，其中添加 0.35%Mn 的 H 合金耐腐蚀性能最差，腐蚀 340 d 后的增重为 281 mg/dm<sup>2</sup>。共添加 0.08%Mn 和 0.09%Cu 的 J 合金耐腐蚀性能与只添加相同含量 Cu 的 L 合金相似，但是比单独添加 Mn 的 E 合金略好。这几种合金在 400 °C 过热蒸汽中的耐腐蚀性能随合金成分的变化规律与在 360 °C LiOH 水溶液中腐蚀时的规律正好相反。与退火态的 Zr-4 样品相比，添加 Cu 或 Mn 后都使耐腐蚀性能变差，其原因将在讨论中做进一步的分析。

### 2.4 氧化膜的断口形貌

图 4 是添加 Cu 的 C 合金在 400 °C 过热蒸汽中腐

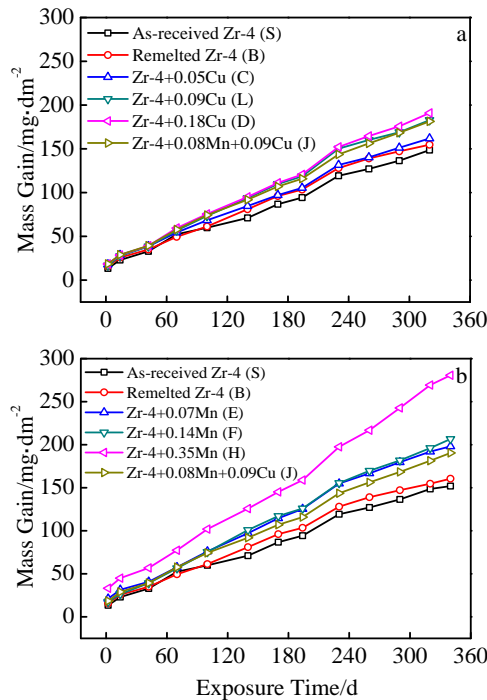


图 3 样品在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀的增重曲线

Fig.3 Mass gain curves for specimens corroded in 400 °C super-heated steam: (a) Zr-4+Cu and (b) Zr-4+Mn

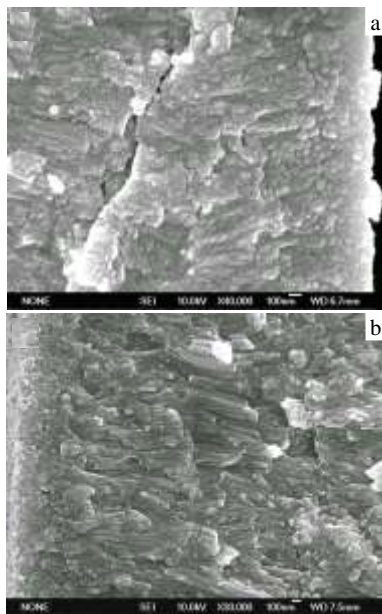


图 4 C 合金样品在 400 °C 过热蒸汽中腐蚀 260 d 和在 360 °C LiOH 水溶液中腐蚀 250 d 后氧化膜的断口形貌

Fig.4 Fracture surface morphologies of oxide films on C alloy specimens corroded in superheated steam at 400 °C for 260 d (a) and in lithiated water at 360 °C for 250 d (b)

蚀 260 d 和在 360 °C LiOH 水溶液中腐蚀 250 d 后氧化膜的断口形貌。无论样品在 400 °C 过热蒸汽还是

360 °C LiOH 水溶液中腐蚀后，从氧化膜断口形貌的显微组织观察中，都可以看到等轴晶和柱状晶有规律的分布，外表层为等轴晶，晶粒平均直径为 30~50 nm，且随着氧化膜增厚，等轴晶区的厚度亦有所增加；中间层也为等轴晶，但是往往保留着柱状晶的痕迹；在靠近氧化膜/金属界面处为比较明显的柱状晶，柱状晶基本上是垂直于氧化膜/金属界面生长。在氧化膜的外表层和中间层中常常还可以观察到微裂纹和三晶交汇处存在孔隙。氧化膜的这种显微组织特征，说明氧化膜在生长过程中显微组织在发生不断地演化，从最初形成的柱状晶向等轴晶演化，同时三晶交汇处产生孔隙，并进一步发展成为微裂纹。这样的演化过程将导致氧化膜的保护性变差，氧化膜的生长速率增加，耐腐蚀性能变差。由于 Zr 氧化时生成 ZrO<sub>2</sub> 的 P.B. 比为 1.56，氧化膜中会形成很大的压应力，在这样条件下生成的氧化膜，内部会产生许多缺陷，这些晶体缺陷在应力、温度的作用下，在腐蚀过程中会发生扩散和凝聚，空位在晶界上尤其是在三晶交汇处凝聚后会形成孔隙，在应力作用下孔隙的扩张和延伸会进一步发展成微裂纹。这就是氧化膜在腐蚀过程中显微组织会发生不断演化的必然原因。过去在用高分辨透射电镜和高分辨扫描电镜研究氧化膜的晶体结构和氧化膜的断口形貌时，曾对氧化膜在腐蚀过程中显微组织的演化以及各种因素对演化过程的影响进行了讨论<sup>[1, 2]</sup>，认为凡是能够延缓氧化膜显微组织演化的因素对提高耐腐蚀性能都是有利的，反之则是有害的，因而在氧化膜断口中观察到柱状晶比例的多少可以作为判断耐腐蚀性能好坏的一种依据。

### 3 分析与讨论

用大晶粒 Zr-4 样品研究每个晶粒表面的氧化膜厚度与晶粒表面取向的关系<sup>[20]</sup>。结果发现，样品在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中和 500 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀时，氧化膜的生长存在明显的各向异性特征，但是两者的规律又完全不同。样品在 360 °C LiOH 水溶液中腐蚀时，晶粒表面取向在距离 (0001) 面 15°~25° 范围时，氧化膜生长较快，在经过 340 d 腐蚀后，与其它晶粒表面上氧化膜的厚度相差 8 倍以上；样品在 500 °C 过热蒸汽中腐蚀时，晶粒表面取向在 (10 $\bar{1}$ 0) 和 (11 $\bar{2}$ 0) 附近时，氧化膜容易生长，并会进一步发展成疖状腐蚀斑，与其它未发展成疖状腐蚀斑的氧化膜厚度相差数十倍。但是当样品在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中和 360 °C/18.6 MPa 去离子水中腐蚀时，氧化膜生长的各向异性特征并不明显，在分别经过 280 d 和 476 d 长期腐蚀后，不同取向的晶粒表面上氧化膜厚度最多也只相差一倍。进一步用具有轧制织

构的细晶 Zr-4 板材样品进行腐蚀实验, 分别测量样品的轧面、垂直于轧向的截面和垂直于轧制横向的截面上氧化膜的厚度随腐蚀时间的变化, 得到了与大晶粒 Zr-4 样品完全一致的结果<sup>[21]</sup>: 由于轧制织构的晶粒取向分布特征是大部分晶粒的[0001]极在轧面上沿轧向左右倾斜 25°, 当这种样品在 LiOH 水溶液中腐蚀时, 在轧面上的这些晶粒表面正是氧化膜容易生长的晶面, 大约腐蚀 100 d 后, 样品轧面上氧化膜的生长速率急剧增加, 氧化膜厚度随腐蚀时间的变化曲线发生了转折, 这种变化规律与片状或管状样品在 LiOH 水溶液中腐蚀时增重曲线的变化规律完全一致<sup>[1]</sup>。这是因为片状或管状样品腐蚀时的增重主要来自轧面上生成的氧化膜的贡献。但是在垂直于轧向的截面和垂直于轧制横向的截面上氧化膜的生长速率随腐蚀时间的变化却不发生转折, 耐腐蚀性能明显优于轧面, 在 360 °C LiOH 水溶液中腐蚀 280 d 后, 这种具有轧制织构的样品不同表面上氧化膜的厚度相差达到 15 倍以上, 具有轧制织构的 Zr-4 样品在 LiOH 水溶液中腐蚀时氧化膜的生长速率表现出明显的各向异性特征。不过这种样品在 400 °C 过热蒸汽中腐蚀时, 氧化膜的生长速率却没有明显的各向异性特征, 在经过长期 280 d 腐蚀后, 在板材样品的 3 个不同面上氧化膜的厚度几乎完全一样<sup>[21]</sup>。用同样的方法研究了成分与 ZIRLO 相近的 Zr-Sn-Nb 合金与含 Nb 量只有 0.25% 的 N18 合金 (Zr-Sn-Nb)<sup>[21]</sup>, 它们与 Zr-4 样品一样具有典型的轧制织构, 发现由于合金中添加了 Nb, 完全抑制了样品在 LiOH 水溶液中腐蚀时在样品 3 个不同面上氧化膜生长的各向异性特征, 在轧面上氧化膜的生长速率不再出现转折的现象, 与垂直于轧向的截面和垂直于轧制横向的截面上氧化膜的生长规律完全一样, 不过因为 Nb 含量的增加, 氧化膜的生长速率也会增加。因而, 样品在 360 °C LiOH 水溶液中腐蚀时, 只比较样品轧面上氧化膜的厚度或者比较片状或管状样品的增重, Zr-Sn-Nb 合金的耐腐蚀性能会明显优于 Zr-4, 但是样品在 400 °C 过热蒸汽中腐蚀时, 含 Nb 量高的 Zr-Sn-Nb 合金耐腐蚀性能反而会比 Zr-4 差<sup>[21, 22]</sup>, 这也解释了含 Nb 量较低的 N18 合金不仅在 360 °C LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能优于 Zr-4, 在 400 °C 过热蒸汽中的耐腐蚀性能也不会比 Zr-4 差的原因<sup>[22]</sup>。在 Zr-4 中添加 Cu 或 Mn 可以改善样品在 360 °C LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能, 但却对 400 °C 过热蒸汽中的耐腐蚀性能有害, 其原因可能与在 Zr-Sn 合金中添加 Nb 的 Zr-Sn-Nb 合金相似: 添加 Cu 和 Mn 后可以抑制 Zr-4 在 LiOH 水溶液中腐蚀时氧化膜生长的各向异性特征, 腐蚀增重曲线不会出现明显的转折, 因而改善了具有轧制织构的片状样品在 LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能。但

是添加 Cu 和 Mn 后却增加了氧化膜的生长速率, 因而在 400 °C 过热蒸汽中的耐腐蚀性能比 Zr-4 的差。在 Zr-4 中添加 0.1%~0.5%Bi 以及 0.1%~0.5%Ge 也都得到了相似的结果<sup>[23-25]</sup>, 但是在 Zr-1Nb 合金中添加 Cu, Ge 和 Bi 后对耐腐蚀性能的影响规律却不相同, 无论是在 360 °C 去离子水中腐蚀还是在 400 °C 过热蒸汽中腐蚀, 添加这些合金元素都能改善 Zr-1Nb 合金的耐腐蚀性能<sup>[7, 26-29]</sup>。进一步研究这些问题将有可能深入认识锆合金的腐蚀机理以及合金元素对耐腐蚀性能影响规律, 这是值得关注的问题。

## 4 结 论

1) 在 Zr-4 合金中添加 0.05%~0.18% 的 Cu 或 0.07%~0.35% 的 Mn, 或同时添加 0.08%Cu 和 0.09%Mn 都可以明显改善 Zr-4 合金在 360 °C/0.01 mol/L LiOH 水溶液中的耐腐蚀性能。

2) 添加 Cu 或 Mn 后却使合金在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀时的耐腐蚀性能变坏, 耐腐蚀性能不如 Zr-4 合金。影响的程度随着 Cu 或 Mn 含量的增加而增加, 并且 Mn 的有害作用比 Cu 更明显。

### 参考文献 References

- [1] Zhou B X, Li Q, Yao M Y *et al.* *Zirconium in the Nuclear Industry: 15th International Symposium*[C]. Sunriver, Oregon: ASTM-STP-1505, 2008: 360
- [2] Zhou Bangxin(周邦新), Li Qiang(李强), Yao Meiyi(姚美意) *et al.* *Corrosion & Protection*(腐蚀与防护)[J], 2009, 30: 589
- [3] Ells C E. *AECL Publication 2022*[R]. Atomic Energy of Canada Ltd, Chalk River, 1964
- [4] Castaldelli L, Fizzotti C, Lunde L. *Zirconium in the Nuclear Industry: Fifth International Symposium*[C]. Boston, Massachusetts: ASTM-STP-754, 1982: 105
- [5] Yilmazbayhan A, Motta A T, Comstock R J *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 324: 6
- [6] Park J Y, Choi B K, Jeong Y H *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 340: 237
- [7] Li Shilu(李士炉), Yao Meiyi(姚美意), Zhang Xin(张欣) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(2): 163
- [8] Yao Meiyi(姚美意), Zhang Yu(张宇), Li Shilu(李士炉) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(7): 872
- [9] Zhang Xin(张欣), Yao Meiyi(姚美意), Li Zhongkui(李中奎) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(6): 1210
- [10] Etoh Y, Shimada S, Yasuda T *et al.* *11th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C].

- Garmisch-Partenkirchen: ASTM-STP-1295, 1996: 825
- [11] Murai T, Isobe T, Takizawa Y *et al.* *12th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Toronto: ASTM-STP-1354, 2000: 623
- [12] Yueh H K, Kesterson R L, Comstock R J *et al.* *14th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Stockholm: ASTM-STP-1467, 2004: 330
- [13] Sabol G P. *14th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Stockholm: ASTM-STP-1467, 2004: 3
- [14] Yao M Y, Zhou B X, Li Q *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 374: 197
- [15] Zeng Qifeng(曾奇锋), Zhou Bangxin(周邦新), Yao Meiyi(姚美意) *et al.* *Journal Shanghai University, Natural Science Edition*(上海大学学报, 自然科学版)[J], 2008, 14(5): 531
- [16] Kim J M, Jeong Y H, Jung Y H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 104: 145
- [17] Baek J H, Jeong Y H, Kim I S *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 280: 235
- [18] Liu W Q, Li Q, Zhou B X *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 341: 97
- [19] Kim J M, Jeong Y H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1999, 275: 74
- [20] Zhou B X, Peng J C, Yao M Y *et al.* *16th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. Bridgeport: ASTM-STP-1529, 2011, 620
- [21] Sun Guocheng(孙国成), Zhou Bangxin(周邦新), Yao Meiyi(姚美意) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2012, 48(9): 1103
- [22] Zhou B X, Yao M Y, Li Z K *et al.* *Material Science and Technology*[J]. 2012, 28(7): 606.
- [23] Yao Meiyi(姚美意), Zou Linghong(邹玲红), Xie Xingfei(谢兴飞) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2012, 48(9): 1097
- [24] Zou Linghong(邹玲红). *Dissertation for Master*(硕士学位论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2011
- [25] Zhang Jinlong(张金龙), Xie Xingfei(谢兴飞), Yao Meiyi(姚美意) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(6): 1542
- [26] Zhu Li(朱莉), Yao Meiyi(姚美意), Sun Guocheng(孙国成) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(1): 51
- [27] Zhu Li(朱莉). *Dissertation for Master*(硕士学位论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2012
- [28] Zhang Jinlong(张金龙), Tu Liming(屠礼明), Xie Xingfei(谢兴飞) *et al.* *Journal of Chinese Society of Corrosion Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2014, 34(2): 171
- [29] Tu Liming(屠礼明). *Dissertation for Master*(硕士学位论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2013

## Effect of Cu and Mn Alloying Elements on the Corrosion Behavior of Zircaloy-4

Zeng Qifeng<sup>1,2</sup>, Zhou Bangxin<sup>1</sup>, Yao Meiyi<sup>1</sup>, Xia Shuang<sup>1</sup>, Zhang Xin<sup>1</sup>

(1. Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(2. Shanghai Nuclear Engineering Research and Design Institute, Shanghai 200233, China)

**Abstract:** Seven zirconium alloys with copper and/or manganese additions in Zircaloy-4 were prepared by a vacuum non-consumable arc melting method. The specimens were corroded by autoclave tests in lithiated water with 0.01 mol/L LiOH at 360 °C/18.6 MPa or in super-heated steam at 400 °C/10.3 MPa. In comparison to the corrosion behavior of Zircaloy-4, the annealed Zircaloy-4 specimens obtained from commercial products and the remelted Zircaloy-4 specimens were also corroded together with the seven zirconium alloy specimens. The results show that the corrosion resistance is improved obviously by the addition of 0.05%~0.18% Cu or 0.07%~0.35% Mn, or 0.08%Cu and 0.09%Mn during the corroding of specimens in lithiated water at 360 °C. No transitions occur on the curves of the mass gain. Therefore the corrosion resistance of the seven alloy specimens is superior to that of Zircaloy-4. But the corrosion resistance of the specimens with the addition of Cu or Mn is worse than that of Zircaloy-4 when the specimens are corroded in super-heated steam at 400°C. The tendency of corrosion resistance towards the degradation by the addition of Cu and Mn increases with the increase of the contents of Cu and Mn. The detrimental effect on the corrosion resistance by the addition of Mn is more obvious than that by the addition of Cu. The reason for the different effects of the Cu and Mn addition on the corrosion resistance during the corroding of specimens in different conditions was explained based on the relations between the anisotropic growth of oxide film and the addition of alloying elements.

**Key words:** zirconium alloys; Cu and Mn alloying elements; corrosion behavior

Corresponding author: Zhou Bangxin, Academician, Professor, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56335353, E-mail: zhoubx@shu.edu.cn